

Влияние катионных примесей на фазовые переходы в соединении TlInS_2

© Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.И. Наджафов, И.Ш. Садыхов

Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

E-mail: isadig@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 15 мая 2002 г.
В окончательной редакции 1 ноября 2002 г.)

Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости для кристаллов TlInS_2 , легированных 0.1 at.% Cr, Mn, Yb, Sm, Bi, La. Построена зависимость температур фазовых переходов от ионного радиуса примесного атома. Установлено, что Mn и Cr замещают In в кристаллической решетке TlInS_2 , а атомы Yb, Sm, Bi и La занимают октаэдрические пустоты в тетраэдрическом комплексе In_4S_{10} , создавая внутреннее давление, приводящее к смещению фазовых переходов в область высоких температур.

В настоящее время TlInS_2 является одним из немногих полупроводниковых соединений, в которых наблюдается последовательность несоизмерных и сегнетоэлектрических фазовых переходов (ФП) [1–4]. По данным нейтронографических и рентгеновских исследований [2,5], несоизмерная фаза, существующая в интервале температур $T_C = 201 \text{ K} < T < T_i = 216 \text{ K}$, характеризуется волновым вектором $k_i = (\delta, \delta, 0.25)$, где $\delta = 0.012$ — параметр несоизмерности. При этом в температурной области существования несоизмерной фазы динамика процесса весьма сложна и очень чувствительна к дефектности структуры.

Природа последовательности ФП в слоистом соединении TlInS_2 является предметом многих исследований. Однако единого мнения о механизме протекания ФП в этом кристалле не достигнуто. Картина усложняется тем обстоятельством, что образцы, взятые из разных технологических партий, имеют различный вид температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$. В [6] нами было показано, что данная особенность связана с тем, что соединение TlInS_2 относится к классу бертоллидов, т.е. в области гомогенности имеет переменный состав. Тем не менее можно считать установленным фактом, что TlInS_2 стехиометрического состава является несобственным сегнетоэлектриком с промежуточной несоизмерной фазой. Это означает, что в TlInS_2 с понижением температуры реализуется следующая последовательность ФП: при 216 К происходит переход из исходной парафазы в несоизмеримую фазу (симметрия парафазы установлена как C_{2h}^6 [7]); особенность на кривой $\varepsilon(T)$ при 201 К идентифицируется как переход в сегнетоэлектрическую соизмеримую структуру с возникновением новой несоизмерности; при дальнейшем охлаждении происходит окончательный ФП в соизмеримую фазу [2].

1. Эксперимент

С целью выяснения влияния примесных атомов с разными ионными радиусами на характер протекания несоизмеримых с исходной трансляцией решетки TlInS_2

ФП методом Бриджмена были выращены монокристаллы TlInS_2 , легированные 0.1 at.% Cr, Mn, Yb, Sm, Bi, La, и исследованы их сегнетоэлектрические свойства.

Для измерений были использованы образцы размером $5 \times 2 \times 2 \text{ mm}$. В плоскости (001) анизотропия диэлектрических свойств не наблюдалась, поэтому электроды наносились на поверхность кристаллов в направлении, перпендикулярном слоям. В качестве контактов использовалась серебряная паста.

Измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости проводились с помощью моста переменного тока E7-12 на частоте 1 MHz с использованием термодомы медь–константан при шаге 0.1 K/min.

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ исследуемых образцов, полученные в режиме охлаждения в интервале температур 250–170 К. Для монокристалла TlInS_2 зависимость $\varepsilon(T)$ (кривая *a*) имеет аномалии, которые свидетельствуют о том, что в данном монокристалле существует ряд последовательных ФП при температурах $T_{C1} = 196 \text{ K}$, $T_{C2} = 200 \text{ K}$, $T_{C3} = 204 \text{ K}$ и $T_i = 216 \text{ K}$. Зависимости $\varepsilon(T)$ для монокристаллов $\text{TlInS}_2(\text{Mn})$ и $\text{TlInS}_2(\text{Cr})$ показаны кривыми *b* и *c* соответственно. Все используемые примесные атомы трехвалентны. Рассмотрим зависимость температур ФП соединения TlInS_2 от ионного радиуса легирующей примеси (рис. 2). Ионы Mn и Cr имеют меньшие по сравнению с атомом In ионные радиусы ($R_{\text{Cr}} = 0.615 \text{ \AA}$, $R_{\text{Mn}} = 0.67 \text{ \AA}$, $R_{\text{In}} = 0.82 \text{ \AA}$). Как видно из рис. 1, для этих составов зависимость $\varepsilon(T)$ характеризуется сильным размытием и смещением температур ФП в область низких значений. В обоих случаях наблюдаются две аномалии на кривых $\varepsilon(T)$: $T_C = 189 \text{ K}$, $T_i = 207.5 \text{ K}$ для составов $\text{TlInS}_2(\text{Cr})$ и $T_C = 189.9 \text{ K}$, $T_i = 207 \text{ K}$ для $\text{TlInS}_2(\text{Mn})$.

Для монокристаллов $\text{TlInS}_2(\text{Yb})$, $\text{TlInS}_2(\text{Bi})$, $\text{TlInS}_2(\text{La})$ и $\text{TlInS}_2(\text{Sm})$ зависимости $\varepsilon(T)$ представлены кривыми *d*, *e*, *f*, *g* соответственно (рис. 1). В данном случае ионы Yb, Sm, Bi и La имеют большие по сравнению с In ионные радиусы ($R_{\text{Yb}} = 0.868 \text{ \AA}$, $R_{\text{Sm}} = 0.958 \text{ \AA}$, $R_{\text{Bi}} = 1.03 \text{ \AA}$, $R_{\text{La}} = 1.032 \text{ \AA}$). Из рис. 1 видно, что указанные кристаллы испытывают ряд последователь-

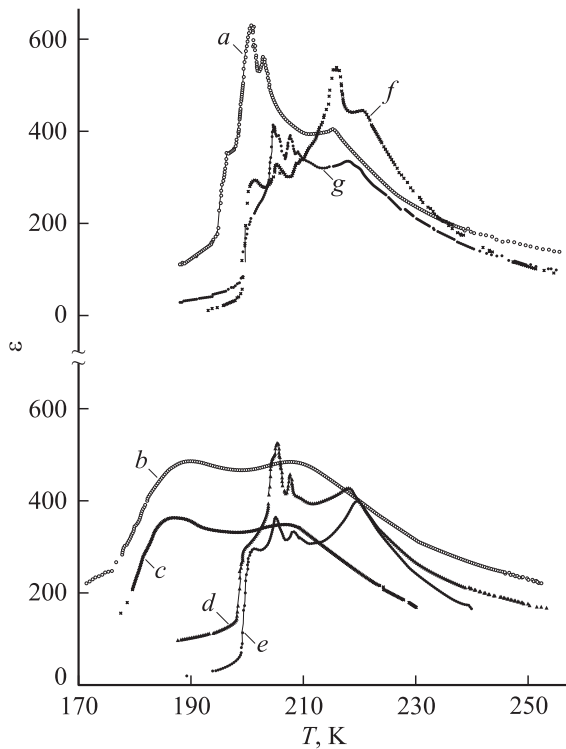


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ для различных составов. *a* — TlInS_2 , *b* — $\text{TlInS}_2\langle\text{Mn}\rangle$, *c* — $\text{TlInS}_2\langle\text{Cr}\rangle$, *d* — $\text{TlInS}_2\langle\text{Yb}\rangle$, *e* — $\text{TlInS}_2\langle\text{Bi}\rangle$, *f* — $\text{TlInS}_2\langle\text{La}\rangle$, *g* — $\text{TlInS}_2\langle\text{Sm}\rangle$.

ных ФП аналогично исходному соединению TlInS_2 , причем особенности на кривых $\varepsilon(T)$ и их смещения существенно зависят от ионного радиуса легирующей примеси. Для удобства изложения группу атомов с меньшими, чем у In, ионными радиусами обозначим через *A* (Cr, Mn), а группу атомов с большими, чем у In, ионными радиусами — через *B* (Yb, Sm, La, Bi).

Как видно из рис. 2, с увеличением ионного радиуса происходит повышение температур ФП. Следует отметить, что, хотя ионные радиусы Bi и La близки по значению, а атомный вес Bi приблизительно в 1.5 раза больше атомного веса La, смещения температур ФП ΔT относительно температур для TlInS_2 примерно равны (позиции *e* и *f* на рис. 2).

2. Результаты и обсуждение

Представленные на рис. 2 результаты свидетельствуют о том, что примеси не принимают участия в колебаниях атомов кристаллической решетки TlInS_2 , смещения которых ответственны за ФП. Это возможно лишь в том случае, когда легирующая примесь (в данном случае La и Bi) не замещает In в узлах кристаллической решетки TlInS_2 и не участвует в колебаниях мягкой моды. Характер кривых $\varepsilon(T)$ для примесных атомов группы *B* идентичен. Данный факт указывает на то, что Yb и Sm, так же как La и Bi, не замещают In в узлах кристаллической решетки TlInS_2 .

В таком случае возникает естественный вопрос о месте локализации примесной группы *B*. По своим кристаллохимическим параметрам эти атомы могут занимать следующие возможные положения в решетке TlInS_2 (рис. 3): замещать In^{3+} в тетраэдре InS_4 , занимать межслоевые пространства или октаэдрические пустоты между тетраэдрами InS_4 внутри тетраэдрического комплекса In_4S_{10} .

Возможность замещения атомами группы *B* ионов In в тетраэдрах InS_4 маловероятна из-за больших (по сравнению с In) ионных радиусов атомов этой группы. Вероятность оказаться в межслоевом пространстве у атомов группы *B* имеется, поскольку расстояние между слоями соединения TlInS_2 составляет $\sim 3 \text{ \AA}$. Однако эта вероятность очень мала, так как в этом случае примеси вряд ли могли бы оказывать столь существенное влияние на внутрислоевые колебания решетки, приводящие к наблюдаемой диэлектрической дисперсии.

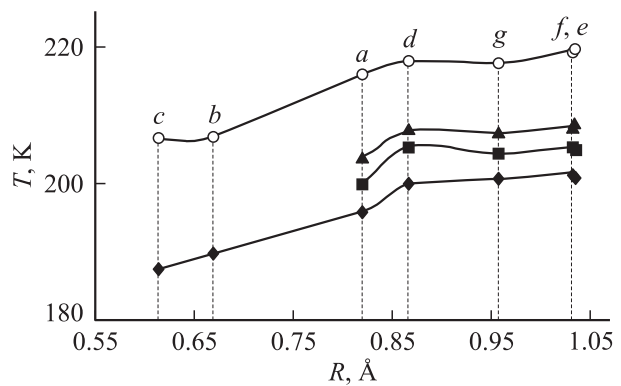


Рис. 2. Зависимость температур фазовых переходов от ионного радиуса легирующей примеси в кристалле TlInS_2 . 1–4 — смещения максимумов $\varepsilon(T)$ в зависимости от ионных радиусов. *a* — In, *b* — Mn, *c* — Cr, *d* — Yb, *e* — Bi, *f* — La, *g* — Sm.

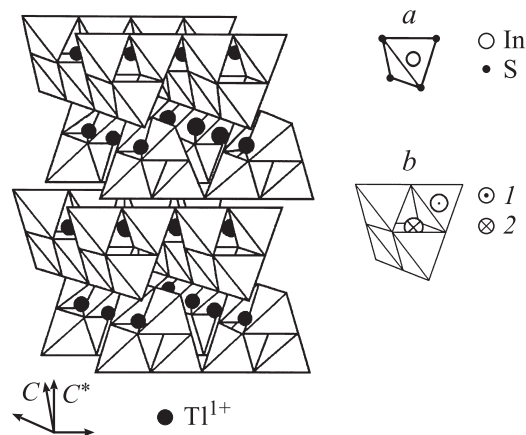


Рис. 3. Структура кристалла TlInS_2 . *a*) Фрагмент кристаллической структуры TlInS_2 —тетраэдр InS_4 . *b*) Фрагмент кристаллической структуры TlInS_2 —тетраэдрический комплекс In_4S_{10} (состоит из четырех тетраэдров InS_4): 1 — примеси группы *A*; 2 — примеси группы *B* (октаэдрические пустоты). *C* — кристаллографическая ось, C^* — псевдотетрагональная ось кристалла.

Анализ характера химической связи примесей группы B показывает, что эта группа атомов в кристаллических решетках всех известных соединений занимает позиции, имеющие координационные числа не ниже шести [8,9], т.е. эта группа примесей с большой долей вероятности может занимать октаэдрические пустоты внутри тетраэдрического комплекса In_4S_{10} (рис. 3).

Кроме того, в работе [10] было изучено влияние гидростатического давления на характер поведения диэлектрической проницаемости в области ФП кристалла $TlInS_2$. Установлено, что с повышением давления температуры ФП растут. В таком случае можно предположить, что атомы группы B , занимая октаэдрические пустоты в кристаллической решетке $TlInS_2$, из-за больших ионных радиусов создают внутреннее давление, которое приводит к повышению температур наблюдаемых ФП, так же как при гидростатическом давлении. Учитывая то, что кривые $\varepsilon(T)$ не размываются с увеличением ионного радиуса примесей группы B , а, сохраняя форму кривой $\varepsilon(T)$, характерную для чистого $TlInS_2$, лишь смещаются в высокотемпературную область, можно утверждать, что атомы группы B не замещают In и не занимают узловых положений кристаллической решетки. Лишь в случае введения примеси La наблюдается появление новой интенсивной полосы при $T = 216$ К. Природа этой полосы в данной работе обсуждаться не будет.

Иная картина наблюдается при легировании кристалла примесями группы A (Mn , Cr) (кривые b и c на рис. 1). Зависимость $\varepsilon(T)$ для этой группы примесей приобретает типичный вид, характерный для размытых ФП, а температуры ФП понижаются (позиции b и c на кривых 1 и 4 на рис. 2). Приведенные данные указывают на то, что примеси группы A замещают In в узлах кристаллической решетки (рис. 3). Это обстоятельство приводит к нарушению трансляционной инвариантности и сильному затуханию волны мягкой моды.

Как известно [6,8,11], при выращивании соединения $TlInS_2$ даже небольшие отклонения в условиях роста приводят к нарушению стехиометрии, создавая, как правило, недостаток металла (Tl , In). Эти флуктуации плотности вакансий, неравномерно распределенные по кристаллу, следует рассматривать как собственные структурные дефекты. Безусловно, они могут быть источником спонтанной диэлектрической дисперсии, а следовательно, и искажения фазовой диаграммы слоистого кристалла $TlInS_2$. В [6] нами проанализировано влияние вышеуказанных дефектов на диэлектрическую проницаемость соединения $TlInS_2$ в области ФП. Собственные дефекты данного кристалла, как оказалось, не приводят к смещениям температур ФП и не размывают особенности на кривой $\varepsilon(T)$ по температуре.

Интересным, на наш взгляд, является тот факт (рис. 2), что остается неизменной ширина области существования несоизмеримой фазы. Она лишь смещается по температурной шкале в область низких температур для примесей группы A и в область высоких температур для примесей группы B . Чтобы не загромождать рисунок,

мы не приводим кривые зависимости $\varepsilon(T)$, полученные в режиме нагрева. Исследования $\varepsilon(T)$ в режиме нагрева и охлаждения показали, что гистерезис в кристаллах, легированных атомами группы A , гораздо сильнее, чем в случае легирования атомами группы B .

Авторы [12] определили обобщенную восприимчивость системы, находящейся в несоразмерной фазе с точечными замороженными дефектами, взаимодействующими с фазой параметра порядка, в случае, когда значение фазы в месте расположения дефекта определяется в основном полем данного дефекта (сильный пиннинг). Приведенные в [12] оценки показали, что вблизи T_i в присутствии дефектов, имеющих компоненту типа „случайное поле“, всегда реализуется режим сильного пиннинга. Ширина такой области оказалась велика для систем с ФП типа смещения. Совершенно иной оказывается ситуация для дефектов, которые ввиду своей высокой симметрии не обладают компонентой типа „случайное поле“. В этом случае у дефекта имеется только компонента типа „случайная анизотропия“ и должен наблюдаться слабый пиннинг.

Результаты проведенных нами исследований согласуются с выводами авторов работы [12]. Атомы группы A замещают In в узлах кристаллической решетки соединения $TlInS_2$. При этом они создают локальные „случайные поля“ и, согласно [12], должны приводить к сильному пиннингу, что и наблюдается. Атомы группы B , занимающие октаэдрические пустоты, т.е. позиции с более высокой симметрией, можно отнести к дефектам, которые создают „случайную анизотропию“, т.е. выполняется условие слабого пиннинга.

Список литературы

- [1] А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов, К.Р. Аллахвердиев, Р.М. Сардарлы. ФТТ **25**, 12, 3583 (1983).
- [2] С.Б. Вахрушев, В.В. Жданова, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Аллахвердиев, Р.А. Алиев, Р.М. Сардарлы. Письма в ЖЭТФ **39**, 6, 245 (1984).
- [3] Р.А. Алиев, К.Р. Аллахвердиев, А.И. Баранов, И.Р. Иванов, Р.М. Сардарлы. ФТТ **26**, 5, 1271 (1984).
- [4] Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев, Ф.А. Михайлов. ФТТ **35**, 2, 348 (1993).
- [5] А.У. Шелег, О.Б. Площ, В.А. Алиев. ФТТ **36**, 1, 226 (1994).
- [6] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, И.Ш. Садыхов, А.И. Наджафов, И.И. Асланов, Н.А. Эюбова. Изв. НАН Азербайджана. Сер. физ.-мат. и техн. наук. Физика и астрономия **XXII**, 2, 31 (2002).
- [7] W. Henkel, H.V. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves, H.B. Schuering. Phys. Rev. B **26**, 3211 (1982).
- [8] С.Г. Абдуллаева, С.С. Абдинбеков, Г.Д. Гусейнов. Докл. АН АзССР **36**, 8, 34 (1980).
- [9] Г.Г. Гусейнов, В.А. Гасымов, Т.С. Мамедов. Препринт № 25 Ин-та физики АН АзССР (1980). 18 с.
- [10] К.Р. Аллахвердиев, А.И. Баранов, Т.Г. Мамедов, В.А. Сандлер, Я.Н. Шарифов. ФТТ **30**, 6, 1751 (1988).
- [11] Б.Р. Гаджиев, М.Ю. Сеидов, В.Р. Абдурахманов. ФТТ **38**, 1, 3 (1996).
- [12] Н.И. Лебедев, А.П. Леванюк, А.С. Сигов. ЖЭТФ **92**, 1, 248 (1987).